

PAT-NO: JP410028850A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10028850 A

TITLE: HYDROGEN SEPARATION STRUCTURE

PUBN-DATE: February 3, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NONOBE, YASUHIRO

KOTAKI, MASAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYOTA MOTOR CORP

TOYODA GOSEI CO LTD

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP08203238

APPL-DATE: July 12, 1996

INT-CL (IPC): B01D071/02, B01D053/22 , C01B003/50

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of cracks in a membrane and the peeling of the membrane even in an atmosphere of a wide temperature range by forming the first layer to be laminated on a backing with a specified material having the coefficient of thermal expansion between those of the backing and the second layer and the second layer to bury the hole in the surface of the first layer.

B4

SOLUTION: A hydrogen separation structure 10 is equipped with a backing 12, the first layer 14, and the second layer 16 and formed by laminating these. The backing 12 is composed of porous glass and porous ceramic. The second layer 16 is made from Pd alloy or Pd alloy and formed to bury the hole in the surface of the first layer 14. The first layer 14 is made from a material in which an inorganic material is mixed with the metal powder of Ti, Cr, Mo or an alloy of Ti, Cr, or Mo, or an oxide such as SiO_2 , Al_2O_3 , and ZrO_2 in the conditions of (1)-(3) as given below and formed to bury part of the hole in the surface of the backing 12. Adhesion to a material which has (1) the coefficient of thermal expansion between those of the backing 12 and the second layer 16 and (2) a property not to generate hydrogen embrittlement and (3) forms the backing 12 and the second layer 16 is maintained.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-28850

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 71/02	5 0 0		B 0 1 D 71/02	5 0 0
	53/22	9538-4D	53/22	
C 0 1 B 3/50			C 0 1 B 3/50	

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-203238	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月12日	(74) 上記1名の代理人	弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)
		(71) 出願人	000241463 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地
		(74) 上記1名の代理人	弁理士 五十嵐 孝雄 (外1名)

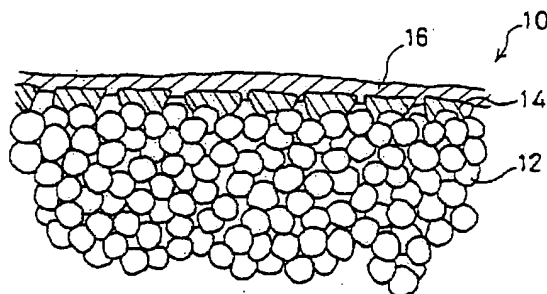
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素分離構造体

(57) 【要約】

【課題】 水素分離構造体10は、広い温度範囲で使用される環境においても、基材12とPdなどからなる第2層16とが剥離することなく、耐久性を改善する。

【解決手段】 水素分離構造体10は、多孔質セラミックスからなる基材12と、基材12上に形成された第1層14と、第1層14上に形成されかつPdまたはPdを含む合金からなる第2層16と、を積層して構成されている。第1層14は、基材12と第2層16との間の熱膨張係数の材料で形成されており、高温雰囲気下において、基材12と第2層16との熱膨張差を緩和して、その剥離を防止する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガス及び他の元素のガスを含む混合ガスから、水素ガスを選択的に透過させる水素分離構造体において、多孔質セラミックスまたは多孔質ガラスからなる基材と、

基材上に積層された第1層と、

第1層上に積層され、PdまたはPd合金からなる第2層と、

を備え、

上記第1層は、基材の表面の孔の一部を埋めるように形成され、その材料がPdを含まない金属、その金属の粉末に無機材料を混合した材料、またはSiO₂またはAl₂O₃またはZrO₂を含む無機材料のいずれかであり、かつその熱膨張係数が上記基材と第2層との間の値の材料で形成され、

上記第2層は、第1層の表面の孔を埋めるように形成されたこと、

を特徴とする水素分離構造体。

【請求項2】 請求項1において、

さらに、上記第1層と第2層との間に介在し、第1層の金属が第2層に熱拡散により侵入するのを防止する第3層を備えた水素分離構造体。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、

上記第1層は、Ti、Cr、Ir、Moから選択された1種または2種以上の金属、またはそれらの合金あるいは、該選択された金属または合金の粉末に無機材料を混合して調製した材料から形成されている水素分離構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質体上に、水素を分離するPdまたはPd合金からなる膜を有する水素分離構造体に関するものである。

$$Q = A \cdot t^{-1} \cdot \Delta P^{1/2} \cdot \exp(-B/RT) \quad \dots (1)$$

ここで、A、Bは定数、 ΔP はPd膜をはさむ混合ガスと基材102内の圧力差であり、Tは絶対温度、Rがガス定数である。

【0006】このように、電解メッキ層106の膜厚を薄くすることは、水素ガスの時間当たりの透過量Qを大きくするのに有効であるだけでなく、高価なPdの材料費を減らすことから好ましい。しかし、Pdの膜厚を薄くし過ぎると、Pdの膜自身で形状を維持できない。このため、上記従来の技術では、Pdからなる電解メッキ層106を多孔質セラミックスなどからなる上記基材102で支持して、機械的強度を高めている。

【0007】なお、電解メッキ層106を薄くすると、多孔質の基材102の孔を完全に埋めることができない。このため、従来の技術では、無電解メッキ層104により、多孔質の基材102の孔径を小さくして、小さ

(2)

特開平10-28850

2

*【0002】

【従来の技術】従来、この種の水素分離構造体は、水素を選択的に透過させるPdの性質を利用するものであり、例えば、特公平5-53527号公報の技術が知られている。すなわち、図7に示すように、水素分離構造体100は、多孔質セラミックスからなる基材102と、Pdを無電解メッキにより上記基材102に形成した無電解メッキ層104と、この無電解メッキ層104上にPdを電解メッキにより形成した電解メッキ層106とを備えている。

【0003】この水素分離構造体100の電解メッキ層106に、水素を含む混合ガスを曝すと、Pdからなる電解メッキ層106は、水素を選択的に透過させる。そして、透過した水素は、多孔質の無電解メッキ層104及び基材102を通過する。これにより、混合ガスから純粋な水素ガスを得ることができる。

【0004】このような水素を透過させるメカニズムをさらに詳細に説明する。混合ガスの圧力を電解メッキ層106の面に加えて、その表面に水素分子が吸着すると、水素分子は原子状となりさらにプロトンと電子に電離して、電解メッキ層106内を拡散し、電解メッキ層106の反対側の膜表面で再結合し、水素分子として離脱する。そして、水素ガスは、無電解メッキ層104、基材102に形成された孔を通過して、基材102の裏面側から流出する。

【0005】ここで、混合ガスから水素ガスを分離する速度は、電解メッキ層106の膜厚に比例する。すなわち、水素の分離過程において、Pd膜の吸着等の表面反応と比較して、Pd膜内を水素が透過する速度が遅く、これが律速段階になる。ここで、水素の透過量Qは、次式(1)に示される。この式から分かるように、透過量Qは膜厚lに反比例するから、Pd膜の膜厚lが薄くなれば水素の透過量Qを大きくすることができる。

くした孔を薄い電解メッキ層106で埋めることにより、緻密な電解メッキ層106を形成している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、水素分離構造体を備えた装置を、自動車などに搭載することが検討されているが、自動車に搭載した場合には、低温から高温までの広い温度範囲に耐える必要がある。ところが、上述した雰囲気下に、水素分離構造体100を設置すると、無電解メッキ層104及び電解メッキ層106に亀裂が発生したり、基材102から剥離したりするという問題があった。

【0009】本発明は、上記従来の技術の問題を解決するものであり、低温から高温までの広い温度範囲で変動する雰囲気下に設置されても、PdまたはPd合金からなる膜に亀裂が生じたり、Pd膜が基材から剥離したり

することなく、しかもコストダウンを実現できる水素分離構造体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記課題を解決するためになされた第1の発明は、水素ガス及び他の元素のガスを含む混合ガスから、水素ガスを選択的に透過させる水素分離構造体において、多孔質セラミックスまたは多孔質ガラスからなる基材と、基材上に積層された第1層と、第1層上に積層され、PdまたはPd合金からなる第2層と、を備え、上記第1層は、基材の表面の孔の一部を埋めるように形成され、その材料がPdを含まない金属、その金属の粉末に無機材料を混合した材料、またはSiO₂またはAl₂O₃またはZrO₂を含む無機材料のいずれかであり、かつその熱膨張係数が上記基材と第2層との間の値の材料で形成され、上記第2層は、第1層の表面の孔を埋めるように形成されたこと、を特徴とする。

【0011】第1の発明における水素分離構造体は、水素を含んだ混合ガスの圧力を加えると、PdまたはPd合金からなる第2層は、水素を選択的に透過させる。ここで、基材および第1層は、多孔質の材料で形成されているから、第2層を透過した水素を通すのに妨げとならない。このように、水素分離構造体は、混合ガスから水素を分離する。

【0012】また、第2層を支持する基材は、機械的強度を高くすることが容易な多孔質セラミックスまたは多孔質ガラスで形成されており、第2層自身の機械的強度で、該第2層の形状を保つ必要がなく、その第2層の厚さを薄くすることができる。これにより、第2層を形成する高価なPdの材料量を減らせると共に、水素ガスの分離速度を早めることができる。

【0013】また、第1の発明の水素分離構造体では、低温と高温との間で変動する雰囲気下にも使用できるように以下の構成が採られている。すなわち、基材と第2層との間には、第1層が形成されている。第1層は、その熱膨張係数が基材と第2層との中間の値となっている。この第1層は、水素分離構造体を、温度変動の激しい雰囲気下に晒したときに、基材と、第2層との間に加わる応力を緩和し、基材から第2層が剥離するのを防止する。

【0014】このような、熱膨張係数が基材と第2層との中間の値である材料としては、Ti、Cr、Ir、Moから選ばれた1種または2種以上の金属またはこれらの合金により形成することができる。また、第1層は、Tiなどの金属またはこれらの合金に、酸化物などの無機材料を混合したものであってもよい。

【0015】第2の発明は、第1層と第2層との間に、*

10⁻⁶/°C

多孔質セラミックス : 5~8

多孔質ガラス : 0.8 ~ 4.5

*第3層を介在させたものである。第3層は、水素分離構造体が高温の雰囲気中に晒されたときに、第1層の金属が熱拡散して、第2層内に侵入するのを防止するものである。すなわち、第3層は、第1層を形成するTiなどが第1層内に拡散して結晶構造を乱すことを妨げて、第2層による水素ガスを選択的に透過させる作用が低下するのを防止する。

【0016】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0017】図1は本発明の一実施の形態に係る水素分離構造体10を示す断面図である。図1において、水素分離構造体10は、基材12と、第1層14と、第2層16とを備え、これらを積層することにより形成されている。基材12は、セラミックス粉末などを焼成した多孔体である。第1層14は、Tiなどからなる膜であり、基材12の孔を完全に埋めない多孔体として形成されている。すなわち、基材12及び第1層14は、水素ガスを透過させるための大きな圧力を生じないために多孔体となっている。第2層16は、PdまたはPd合金からなる緻密な層であり、水素を選択的に透過させる性質を有するものである。

【0018】以下、水素分離構造体10を構成する各部材について詳細に説明する。

【0019】(1) 基材12

基材12は、水素分離構造体10の機械的強度を高めるための部材であり、このような性質を満たす材料として、多孔質ガラス、多孔質セラミックスを用いることができる。基材12の厚さは、下記の条件を満たし、使用条件に耐え得る機械的強度を有するものであればよい。

【0020】基材12に多孔質材料を用いたのは、水素ガスの透過に障害とならないことなどを考慮して定めたものであり、その目的を達成するために、平均粒径で50Å~0.2μmであることが好ましい。これは、50Åμm以下であると、水素ガスが透過する際の障害となり、所望の透過量が得られなくなるためであり、一方、0.2μmを越えると、後述する第2層16の膜厚を薄くできないからである。

【0021】(2) 第1層14

第1層14は、以下の①~③の条件を考慮して、Ti、Cr、Ir、Moの金属またはその合金、これらの合金粉末に無機材料を混合した材料、またはSiO₂、Al₂O₃、ZrO₂等の酸化物から形成されている。

① 上記基材12の材料と、PdまたはPd合金との間の熱膨張係数を有すること。以下にそれらの熱膨張係数を記載する。

5

6

Ti	:	4.5 ~ 11.1
Cr	:	2.3 ~ 11.8
Ir	:	4.4 ~ 8.1
Mo	:	2.7 ~ 5.3
PdまたはPd合金	:	11.0 ~ 12.5

② 水素脆性を生じない性質を有する材料であること。
これは、水素脆性による基材12と第2層16との剥離を防止するためである。

③ 基材12及び第2層16を形成するPdまたはPd合金と密着性のよい材料であること。

【0022】第1層14は、第2層16を透過した水素ガスを、その圧力損失を大きくしないように基材12上に多孔体となるように形成することが必要である。このような第1層14を形成する方法としては、各種の方法を採用することができるが、例えば、電解メッキ、無電解メッキなどのCVD法、真空蒸着法、スパッタリング等のPVD法を適用することができる。また、第1層14の厚さは、0.01~5 μ mであることが好ましい。これは、0.01 μ m以下であると、上述した剥離を防止する効果が得られないためであり、5 μ m以上であると、

【0023】(3) 第2層16

第2層16は、Pdが100重量%、またはPdが10重量%以上含有する合金から形成され、水素分離膜として使用に耐え得る緻密な膜である。Pd合金としては、水素を選択的に透過させる性質を得る条件を満たしたうえで、他の使用条件を考慮して、Ru、Ir等のVII族元素、Cu、Ag、Au等のIb族元素を含有したものを用いることができる。第2層16を形成する方法としては、

【0024】第2層16の厚さは、0.5~20 μ mであることが好ましい。これは、0.5 μ m以下であると、第1層14の孔を封止することができず、水素を選択的に透過させる作用が得られないためであり、また、20 μ m以上であると、第2層16を薄くできるという本発明の作用・効果を不得ないためである。

【0025】次に、上記水素分離構造体10による水素分離作用について説明する。水素分離構造体10を混合ガスに晒して、第2層16側に混合ガスを加圧すると、基材12の反対側の面との間に差圧を生じる。そして、第2層16に吸着された水素は、第2層16内を透過し、さらに多孔質の第1層14、基材12を通過して流出する。これにより、混合ガスから純粋な水素ガスを得ることができる。なお、第2層16側に混合ガスを加圧した場合を説明したが、基材12側に混合ガスを加圧しても同様な作用が得られる。

*【0026】上記水素分離構造体10によれば、第2層16を支持する基材12は、機械的強度を高くすることが容易な多孔質セラミックスまたは多孔質ガラスで形成されており、第2層16自身の機械的強度を高める必要がない。よって、第2層16を薄くでき、水素ガスの透過量を増加させることができ、また、高価なPdの材料量を減らし、コストダウンを実現できる。

【0027】また、第1層14は、基材12上に積層されたときに、多孔体からなる基材12の孔を小さくするから、薄い第2層16を積層しても、第2層16は第1層14の孔を埋める。すなわち、第2層16は、薄い膜であっても、水素分離作用に支障となるような漏れを生じることのない緻密な膜を形成することができる。

【0028】さらに、第1層14は、基材12と第2層16との間の熱膨張係数の値の材料で形成されているから、低温と高温との熱サイクルの変動が激しい雰囲気下に使用されても、これらの熱膨張差に伴って発生する基材12と第2層16との間に加わる応力を緩和する。これにより、第1層14は、エンジンルーム等の熱サイクルの過酷な雰囲気下に晒されても、第2層16に亀裂や剥離が生じることを防止し、水素分離構造体10の耐久性及び信頼性を向上させることができる。

【0029】次に、他の実施の形態にかかる水素分離構造体について説明する。図2は水素分離構造体10Bを示す断面図である。水素分離構造体10Bは、第1層14と第2層16との間に第3層18が介在している構成のほかは、図1の水素分離構造体10と同じ構成である。

【0030】第3層18は、高温雰囲気下において、第1層14の金属が熱拡散により第2層16内に侵入して、第2層16の劣化を防止するためのものである。第3層18は、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂等の酸化物を用いて、水素の透過に支障のない多孔質の膜により実現できる。なお、第3層18の製造方法として、第1層14、第2層16と同様な方法を用いることができる。

【0031】

【実施例】次に、上記実施の形態に係る水素分離構造体を管状に形成した実施例について説明する。図3は水素分離構造体20の一部を模式的に示す説明図である。図3において、水素分離構造体20は、基材22と、この基材22上に積層された第1層24と、第1層24上に積層された第2層26とを備えている。

【0032】上記基材22は、外径10 ϕ mm×長さ170mm、厚さ0.8mmの管体であり、多孔質ガラス、または多孔質セラミックスの多孔質体から形成され

* 50

ている。多孔質体材料としては、多孔質ガラス（例えば、伊勢化学工業株式会社製）、多孔質セラミックス（商品名：セラミックフィルタ、東芝セラミックス株式会社製）を用いることができる。基材22の多孔質の平均粒径は、 $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。また、上記第1層24はTiを厚さ $2 \mu\text{m}$ に蒸着し、第2層26はPdを厚さ $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ に蒸着することにより形成されている。

【0033】次に、水素分離構造体20の製造方法について説明する。まず、上述した管状の基材22を準備し、この基材22をアセトン等の有機溶剤及び流水で洗浄することにより、基材22の表面等に付着している有機物及び無機物等を除去した。続いて、洗浄後の基材22を真空蒸着装置の槽内にセットし、 250°C の雰囲気下において基材22の表面に付着している水分を蒸発させ、後の工程の第1層24との密着性を高める処理を施した。

【0034】続いて、真空蒸着装置の槽内の雰囲気を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)以下にし、基材22上に第1層24を形成した。第1層24は、Tiのガス圧を $2 \sim 4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($2.66 \sim 5.32 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)に設定し、 $2 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。

【0035】続いて、第1層24上に第2層26を形成した。第2層26は、真空蒸着装置の槽内を再度、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)の雰囲気にし、Pdのガス圧を $2 \sim 4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ に設定し、 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。

【0036】この水素分離構造体20を用いて水素ガスを分離する実験は、図4に示す透過／分離試験装置30を用いて行なった。図4は透過／分離試験装置30を示す構成図である。透過／分離試験装置30は、上記水素分離構造体20を収納したガス分離管32と、このガス分離管32に水素と窒素との混合ガスを供給するガス供給装置34とを備えている。

【0037】図5はガス分離管32を拡大して示す断面図である。図5において、ガス分離管32は、水素分離構造体20を収納するための収納室35を有するケース本体36と、ケース本体36の上下の開口をリングを介して封止する上蓋37及び下蓋38と、水素分離構造体20を加熱するヒータ39（図4参照）とを備えている。

【0038】上記ケース本体36の内壁と水素分離構造体20の間には、外側スペース40が形成され、この外側スペース40にガス供給装置34の管路53b、53gを介して混合ガスが供給・排出され、また、水素分離構造体20の内側には、内側スペース41が形成され、この内側スペース41から管路53fを介して混合ガスから分離された水素ガスが送り出される。

【0039】図4に戻り、ガス供給装置34は、ガス分

離管32に混合ガスを供給する供給系50と、水素分離構造体20により分離された水素ガスと他のガスとを排出する排出系60と、を備えている。供給系50は、水素供給源51と窒素供給源52とを備えており、管路53a～管路53dを介してガス分離管32の外側スペース40に接続されている。また、管路53cには、管路53eを介してガス分離管32の内側スペース41に接続されている。

【0040】また、排出系60には、ガス分離管32の内側スペース41に管路53fが接続され、この管路53fから水素ガスが排出され、さらに、外側スペース40に管路53gが接続され、この管路53gから窒素ガスが排出される。なお、ガス供給装置34は、流量バルブ54、55を備えるとともに、供給系50に減圧バルブ56、57、チェックバルブ58及び開閉バルブ59a、59b、59cが設けられ、排出系60にニードルバルブ61が設けられている。

【0041】次に、上記水素分離構造体20により、混合ガスから水素ガスを分離する実験について説明する。水素供給源51及び窒素供給源52から供給される水素ガス及び窒素ガスの圧力を減圧バルブ56、57で調節すると共に、開閉バルブ59a、59bを開くと、水素ガスと窒素ガスは混合ガスとなって、管路53a～53dを介して水素分離構造体20の外側スペース40に供給される。このとき、水素ガス及び窒素ガスの流量は、流量バルブ54、55によりそれぞれ一定値に調節される。次に、ニードルバルブ61を徐々に閉めて、外側スペース40に加わるガス圧を増加させて、外側スペース40と内側スペース41との差圧を 2 kg/cm^2 に設定して、水素分離構造体20により水素ガスの透過を促進させた。この状態にて、水素分離構造体20を透過して管路53fから流出するガスを分析した。なお、水素分離構造体20は、自動車に搭載した使用環境での特性を調べるために、ヒータ39により 500°C に加熱した。

【0042】管路53fから流出したガスの成分は、ガスクロマトグラフィにより分析した。その結果、水素以外のガスは検出されなかった。このことから、水素分離構造体20は、ピンホールのない均一の膜が形成され、窒素ガスがピンホールから流出しないことが確認された。

【0043】また、上記水素分離構造体20について、①耐熱性試験、②水素透過量の測定試験を行なった。

① 耐熱性試験

水素分離構造体20を $25^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ との間の温度雰囲気に晒す熱サイクル試験を行なった。その結果、水素分離構造体20には、亀裂、剥離などの不具合は発生しなかった。

【0044】② 水素透過量の測定試験

次に、Pdの厚さと水素ガスの透過量との関係を、複数

のガス温度にて調べた。図6は混合ガスの温度と水素透過量との関係を示すグラフである。図6において、試料1がPdの厚さを1.5~2 μm に形成した実施例であり、試料2がPdの厚さを10 μm に形成した比較例である。その結果、本実施例の試料1は、混合ガスの300~500 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にわたって水素透過量が大きいことが分かった。

【0045】次に、第1層24と第2層26との間に、図2で示した酸化物膜を介在させた実施例について説明する。本実施例にかかる第1層及び第2層は、図3などで説明した水素分離構造体20と同じ構成及びその方法により作製されているが、第3層を加えた点異なる。すなわち、第3層は、上述した第1層24を形成した後に、真空蒸着装置の槽内を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の雰囲気にし、 SiO_2 を $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)の雰囲気にし、0.005~0.05 μm の厚さに形成した。

【0046】上記工程により作製した試料を不活性ガス雰囲気下で500~700 $^{\circ}\text{C}$ に晒して、第1層を形成するTiが、第2層内に拡散されているかについて、X線マイクロアナライザ(EPMA)で分析した。その結果、Tiは第2層に拡散しておらず、高温雰囲気下でも、安定した水素分離構造体が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態にかかる水素分離構造体10を説明する説明図。

【図2】他の実施の形態にかかる水素分離構造体10Bを説明する説明図。

【図3】実施例にかかる水素分離構造体20を示す断面図。

【図4】透過/分離試験装置30を示す構成図。

【図5】水素分離構造体10を収納したガス分離管32を示す断面図。

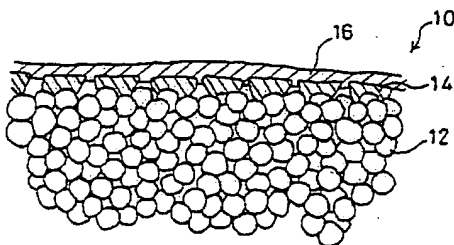
【図6】ガス温度と水素透過量との関係を示すグラフ。

【図7】従来の水素分離構造体を説明する説明図。

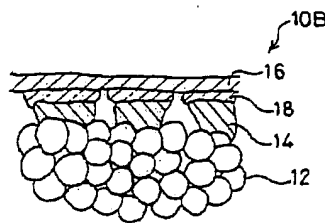
【符号の説明】

- 10...水素分離構造体
- 10B...水素分離構造体
- 12...基材
- 14...第1層
- 16...第2層
- 18...第3層
- 20...水素分離構造体
- 22...基材
- 24...第1層
- 26...第2層
- 30...透過/分離試験装置
- 32...ガス分離管
- 34...ガス供給装置
- 35...収納室
- 36...ケース本体
- 37...上蓋
- 38...下蓋
- 39...ヒータ
- 40...外側スペース
- 41...内側スペース
- 50...供給系
- 51...水素供給源
- 52...窒素供給源
- 53a~53g...管路
- 54, 55...流量バルブ
- 56, 57...減圧バルブ
- 58...チェックバルブ
- 59a, 59b, 59c...開閉バルブ
- 60...排出系
- 61...ニードルバルブ

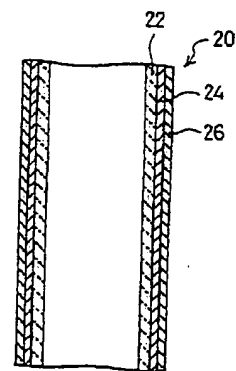
【図1】



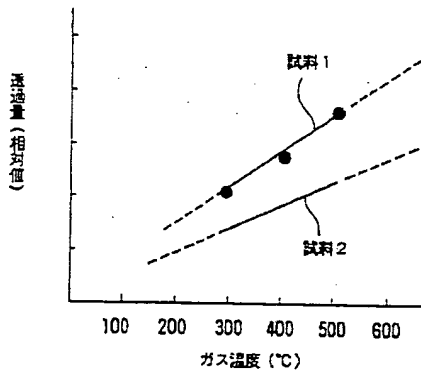
【図2】



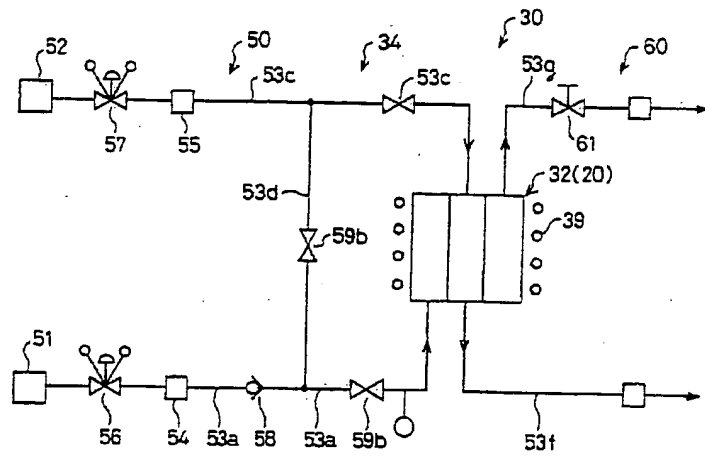
【図3】



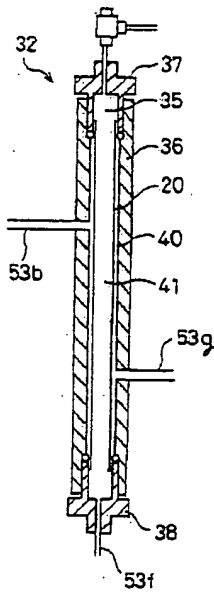
【図6】



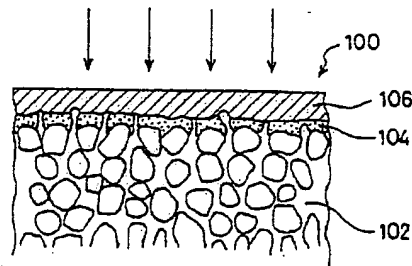
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 野々部 康宏
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 小滝 正宏
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hydrogen separation structure which has the film which consists of Pd which separates hydrogen on a porous body, or a Pd alloy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, this kind of hydrogen separation structure uses the property of Pd which makes hydrogen penetrate alternatively, and the technique of JP,5-53527,B is known. That is, as shown in drawing 7, the hydrogen separation structure 100 is equipped with the base material 102 which consists of porous ceramics, the electroless deposition layer 104 which formed Pd in the above-mentioned base material 102 by electroless deposition, and the electrolysis deposit 106 which formed Pd by electrolytic plating on this electroless deposition layer 104.

[0003] When the mixed gas containing hydrogen is exposed to the electrolysis deposit 106 of this hydrogen separation structure 100, the electrolysis deposit 106 which consists of Pd makes hydrogen penetrate alternatively. And transmitted hydrogen passes the porous electroless deposition layer 104 and a porous base material 102. Thereby, pure hydrogen gas can be obtained from mixed gas.

[0004] The mechanism which makes such hydrogen penetrate is further explained to a detail. If the pressure of mixed gas is applied to the field of the electrolysis deposit 106 and a hydrogen content child sticks to the front face, a hydrogen content child will become atom-like, will ionize into a proton and an electron further, will diffuse the inside of the electrolysis deposit 106, will recombine on the film front face of the opposite side of the electrolysis deposit 106, and will break away as a hydrogen content child. And hydrogen gas passes the hole formed in the electroless deposition layer 104 and the base material 102, and flows out of the rear-face side of a base material 102.

[0005] Here, the rate which separates hydrogen gas from mixed gas is proportional to the thickness of the electrolysis deposit 106. That is, in the separation process of hydrogen, as compared with surface reaction, such as adsorption of Pd film, the rate at which hydrogen penetrates the inside of Pd film is slow, and this becomes a rate-determining step. Here, the amount Q of transparency of hydrogen is shown in a degree type (1). As shown in this formula, since the amount Q of transparency is in inverse proportion to Thickness t, if the thickness t of Pd film becomes thin, it can enlarge the amount Q of transparency of hydrogen.

$Q \propto A \cdot t^{-1} \exp(-B/RT)$ -- (1)

A and B are the differential pressure in a constant, and the mixed gas into which **P inserts Pd film and a base material 102 here, and absolute temperature and R of T are gas constants.

[0006] Thus, it is desirable from it being not only effective in enlarging the amount Q of transparency per time amount of hydrogen gas, but reducing the amount of ingredients of expensive Pd to make thickness of the electrolysis deposit 106 thin. However, if thickness of Pd is made thin too much, a configuration is unmaintainable for film itself of Pd. For this reason, in the above-mentioned Prior art, the electrolysis deposit 106 which consists of Pd is supported with the above-mentioned base material 102 which consists of porous ceramics etc., and the mechanical strength is raised.

[0007] In addition, if the electrolysis deposit 106 is made thin, the hole of the porous base material 102 cannot be buried completely. For this reason, in the Prior art, the precise electrolysis deposit 106 is formed by fill uping with the thin electrolysis deposit 106 the hole which made the aperture of the porous base material 102 small, and made it small by the electroless deposition layer 104.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although carrying equipment equipped with the hydrogen separation structure in an automobile etc. in recent years is examined, when carried in an automobile, it is necessary to bear the large temperature requirement from low temperature to an elevated temperature. However, when the hydrogen separation structure 100 was installed in the bottom of the ambient atmosphere mentioned above, the problem of a crack having occurred or exfoliating from a base material 102 was in the electroless deposition layer 104 and the electrolysis deposit 106.

[0009] This invention aims at offering the hydrogen separation structure which can moreover realize a cost cut, without a crack's arising on the film which consists of Pd or a Pd alloy, or Pd film exfoliating from a base material, even if installed in the bottom of the ambient atmosphere which solves the problem of the above-mentioned Prior art and is changed in the large temperature requirement from low temperature to an elevated temperature.

[0010]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effectiveness] The 1st invention made in order to solve the above-mentioned technical problem In the hydrogen separation structure which makes hydrogen gas penetrate alternatively from the mixed gas containing hydrogen gas and the gas of other elements It has the base material which consists of porous ceramics or porous glass, the 1st layer by which the laminating was carried out on the base material, and the 2nd layer which a laminating is carried out on the 1st layer and consists of Pd or a Pd alloy. The 1st above-mentioned layer The metal with which it is formed so that some holes of the front face of a base material may be buried, and the ingredient does not contain Pd. It is either of the inorganic materials which contain in the powder of the metal the ingredient which mixed the inorganic material, SiO₂ or aluminum 2O₃, or ZrO₂. And the coefficient of thermal expansion is formed with the ingredient of the value between the above-mentioned base material and the 2nd layer, and the 2nd above-mentioned layer is characterized by being formed so that the hole of the front face of the 1st layer may be buried.

[0011] When the hydrogen separation structure in the 1st invention applies the pressure of the mixed gas containing hydrogen, the 2nd layer which consists of Pd or a Pd alloy makes hydrogen penetrate alternatively. Here, since a base material and the 1st layer are formed with the porous ingredient, it does not become hindrance letting the hydrogen which penetrated the 2nd layer pass. Thus, the hydrogen separation structure separates hydrogen from mixed gas.

[0012] moreover, making a mechanical strength high forms the base material which supports the 2nd layer with easy porous ceramics or porous glass -- having -- **** -- the own mechanical strength of the layer [2nd] -- it is -- this -- it is not necessary to maintain the configuration of the 2nd layer, and the thickness of the 2nd layer can be made thin. While being able to reduce by this the amount of ingredients of expensive Pd which forms the 2nd layer, the separation rate of hydrogen gas can be brought forward.

[0013] Moreover, in the hydrogen separation structure of the 1st invention, the following configurations are taken so that it can be used also for the bottom of the ambient atmosphere changed between low temperature and an elevated temperature. That is, the 1st layer is formed between a base material and the 2nd layer. As for the 1st layer, the coefficient of thermal expansion serves as a base material and a middle value the 2nd layer. When the hydrogen separation structure is exposed to the bottom of the intense ambient atmosphere of temperature fluctuation, this 1st layer eases a base material and the stress added between the 2nd layer, and prevents that the 2nd layer exfoliates from a base material.

[0014] As such an ingredient whose coefficients of thermal expansion are a base material and a middle value the 2nd layer, it can form with one sort chosen from Ti, Cr, Ir, and Mo, or two sorts or more of metals or these alloys. Moreover, the 1st layer may mix inorganic materials, such as an oxide, into metals or these alloys, such as Ti.

[0015] The 2nd invention makes the 3rd layer intervene between the 1st layer and the 2nd layer. It prevents the metal of the 1st layer carrying out thermal diffusion of the 3rd layer, when the hydrogen separation structure is exposed to a hot ambient atmosphere, and invading in the 2nd layer. That is, the 3rd layer prevents that prevent it from Ti which forms the 1st layer being spread in the 1st layer, and disturbing the crystal structure, and the operation which makes the hydrogen gas by the 2nd layer penetrate alternatively falls.

[0016]

[Embodiment of the Invention] In order to clarify further a configuration and an operation of this invention explained above, the gestalt of suitable operation of this invention is explained below.

[0017] Drawing 1 is the sectional view showing the hydrogen separation structure 10 concerning the gestalt of 1 operation of this invention. In drawing 1, the 1st layer, with 14, the hydrogen separation structure 10 is equipped with 16 [layer / 2nd], and is formed a base material 12 and by carrying out the laminating of these. A base material 12 is the porous body which calcinated ceramic powder etc. The 1st layer, 14 is film which consists of Ti etc. and is formed as a porous body which does not bury the hole of a base material 12 completely. That is, since a base material 12 and a big pressure for 14 to pass hydrogen gas are not produced, the 1st layer is a porous body. 16 is a precise layer which consists of Pd or a Pd alloy, and has the 2nd layer of the property to make hydrogen penetrate alternatively.

[0018] Hereafter, each part material which constitutes the hydrogen separation structure 10 is explained to a detail.

[0019] (1) Base material 12 base material 12 is a member for raising the mechanical strength of the hydrogen separation structure 10, and porous glass and porous ceramics can be used for it as an ingredient which fulfills such a property. The thickness of a base material 12 fulfills the following conditions, and should just have the mechanical strength which can bear a service condition.

[0020] In order to set to transparency of hydrogen gas in consideration of not becoming a failure etc. and to attain the purpose, as for having used the porous material for the base material 12, it is desirable that it is 50A - 0.2 micrometers in mean particle diameter. it is because this serves as a failure at the time of hydrogen gas penetrating that it is less than [50A micrometer] and the desired amount of transparency is no longer obtained, and on the other hand, if 0.2 micrometers is exceeded, it will mention later -- it is because the 2nd layer of the thickness of 16 cannot be made thin.

[0021] (2) the 1st -- layer 14 -- 14 [layer / 1st] is formed in consideration of the conditions of following
 ** - ** from the oxide of the metal of Ti, Cr, Ir, and Mo or its alloy, the ingredient that mixed the inorganic material to these alloy powder or SiO₂ and aluminum 2O₃, and ZrO₂ grade.

** Have a coefficient of thermal expansion between the ingredient of the above-mentioned base material 12, and Pd or Pd alloy. Those coefficients of thermal expansion are indicated below.

10-6/degree C Porous ceramics : 5-8 Porous glass : 0.8 - 4.5 Ti : 4.5 - 11.1 Cr : 2.3 - 11.8 Ir : 4.4 - 8.1 Mo : 2.7 - 5.3 Pd or Pd alloy : 11.0 - it is the ingredient which has the property which does not produce 12.5 ** hydrogen embrittlement. This is for preventing the 2nd layer of exfoliation with 16 with the base material 12 by hydrogen embrittlement.

** It is a base material 12 and Pd which forms 16 [layer / 2nd] or Pd alloy, and the good ingredient of adhesion.

[0022] 14 needs the 1st layer of the thing for which the hydrogen gas which penetrated 16 [layer / 2nd] is formed so that the pressure loss may not be enlarged and it may become a porous body on a base material 12. As such an approach of forming 14 [layer / 1st], although various kinds of approaches can be taken, PVD, such as CVD methods, such as electrolytic plating and electroless deposition, a vacuum deposition method, and sputtering, is applicable, for example. Moreover, as for the thickness of 14, it is desirable that it is 0.01-5 micrometers the 1st layer. This is because the effectiveness of preventing the exfoliation mentioned above as it is 0.01 micrometers or less is not acquired, and is because the hole of the porous base material 12 is closed as it is 5 micrometers or more, and it becomes trouble at passage of hydrogen gas.

[0023] (3) the 2nd -- layer 16 -- 16 [layer / 2nd] is the precise film with which Pd is formed from the alloy contained 10% of the weight or more and with which 100 % of the weight or Pd can be equal to

use as a hydrogen demarcation membrane. What contained Ib group elements, such as VII group elements, such as Ru and Ir, and Cu, Ag, Au, in consideration of other service conditions after fulfilling the conditions which acquire the property to make hydrogen penetrate alternatively, as a Pd alloy is applicable. As an approach of forming 16 [layer / 2nd], like 14, the 1st layer of PVD, such as CVD methods, such as electrolytic plating and electroless deposition, a vacuum deposition method, and sputtering, is applicable, although various kinds of approaches can be taken that is,

[0024] As for the thickness of 16, it is desirable that it is 0.5-20 micrometers the 2nd layer. This is because the operation which the 1st layer of the hole of 14 cannot be closed [operation] as it is 0.5 micrometers or less, but makes hydrogen penetrate alternatively is not acquired, and is because an operation and effectiveness of this invention that 16 [layer / 2nd] can be made thin as it is 20 micrometers or more cannot be acquired.

[0025] Next, the hydrogen segregation by the above-mentioned hydrogen separation structure 10 is explained. If the hydrogen separation structure 10 is exposed to mixed gas and mixed gas is pressurized at 2nd layer 16 side, differential pressure will be produced between the fields of the opposite side of a base material 12. and the hydrogen from which 16 was adsorbed by the 2nd layer -- the inside of 2nd layer 16 -- penetrating -- further -- porosity -- the 1st layer of 14 and a base material 12 are passed, and it flows out. Thereby, pure hydrogen gas can be obtained from mixed gas. In addition, although the case where mixed gas was pressurized was explained to the 2nd layer 16 side, the same operation is acquired even if it pressurizes mixed gas at a base material 12 side.

[0026] According to the above-mentioned hydrogen separation structure 10, the base material 12 which supports 16 [layer / 2nd] is formed with porous ceramics or porous glass with easy making a mechanical strength high, and does not need to raise the mechanical strength of the layer [2nd] own [16]. Therefore, 16 [layer / 2nd] can be made thin, and the amount of transparency of hydrogen gas can be made to increase, and the amount of ingredients of expensive Pd is reduced, and a cost cut can be realized.

[0027] moreover, the 1st layer, since it makes small the hole of the base material 12 which consists of a porous body when the laminating of 14 is carried out on a base material 12, it is thin -- even if it carries out the laminating of 16 [layer / 2nd], 16 buries the 2nd layer of the 1st layer of the hole of 14. That is, even if 16 is the thin film, it can form the 2nd layer of the precise film which does not produce leakage which serves as trouble at hydrogen segregation.

[0028] Furthermore, since 14 [layer / 2nd] is formed with the ingredient of the value of the coefficient of thermal expansion between 16 with the base material 12, even if fluctuation of the heat cycle of low temperature and an elevated temperature is used for the bottom of an intense ambient atmosphere, it eases the 1st layer of the base material 12 generated in connection with these heat expansion differences and the stress added between 16 the 2nd layer. Thereby, the 1st layer, even if 14 is exposed to the severe ambient atmosphere of heat cycles, such as an engine room, the 2nd layer, it can prevent that a crack and exfoliation arise in 16, and can raise the endurance and dependability of the hydrogen separation structure 10.

[0029] Next, the hydrogen separation structure concerning the gestalt of other operations is explained. Drawing 2 is the sectional view showing hydrogen separation structure 10B. Everything but a configuration of that, as for hydrogen separation structure 10B, 18 [layer / 1st / layer / 2nd / layer / 3rd] intervenes between 16 with 14 is the same configuration as the hydrogen separation structure 10 of drawing 1.

[0030] 18 [layer / 3rd] is for the 1st layer of the metal of 14 trespassing upon the bottom of an elevated-temperature ambient atmosphere in 2nd layer 16 by thermal diffusion, and preventing the 2nd layer of degradation of 16. 18 [layer / 3rd] is realizable with the film of the porosity which does not have trouble in transparency of hydrogen using oxides, such as SiO₂, aluminum₂O₃, and ZrO₂. In addition, the 3rd layer of the 1st layer of 14 and the approach as 16 with the 2nd same layer can be used as the manufacture approach of 18.

[0031]

[Example] Next, the example which formed the hydrogen separation structure concerning the gestalt of

the above-mentioned implementation in the shape of tubing is explained. Drawing 3 is the explanatory view showing typically a part of hydrogen separation structure 20. in drawing 3 R> 3, the laminating of the hydrogen separation structure 20 was carried out on a base material 22 and this base material 22 -- the laminating of the 1st layer was carried out on 24 and 1st layer 24 -- it has 26 [layer / 2nd].

[0032] The above-mentioned base material 22 is a shell with an outer-diameter 10φmmx die length [of 170mm], and a thickness of 0.8mm, and is formed from the porous body of porous glass or porous ceramics. As a porous body ingredient, porous glass (for example, ISE CHEMICALS CORP. make) and porous ceramics (trade name: a ceramic filter, Toshiba Ceramics Co., Ltd. make) can be used. The mean particle diameter of the porosity of a base material 22 is 0.005-0.2 micrometers. Moreover, 24 vapor-deposits [above-mentioned] the 1st layer of Ti in thickness of 2 micrometers, and 26 [layer / 2nd] is formed by vapor-depositing Pd in thickness of 1.5-2 micrometers.

[0033] Next, the manufacture approach of the hydrogen separation structure 20 is explained. First, the organic substance, an inorganic substance, etc. adhering to the front face of a base material 22 etc. were removed by preparing the base material 22 of the shape of tubing mentioned above, and washing this base material 22 with an organic solvent and streams, such as an acetone. Then, the base material 22 after washing was set in the tub of a vacuum evaporation system, the moisture which has adhered to the front face of a base material 22 under a 250-degree C ambient atmosphere was evaporated, and processing of a next process which raises the 1st layer of the adhesion of 24 was performed.

[0034] Then, the ambient atmosphere in the tub of a vacuum evaporation system was made below into 1×10^{-6} Torr (1.33×10^{-4} to 4×10^{-4} Pa), and 24 [layer / 1st] was formed on the base material 22. The 1st layer, 24 set the gas pressure of Ti as $2 - 4 \times 10^{-6}$ Torr (2.66×10^{-4} to 5.32×10^{-4} Pa), and formed it in the thickness of 2 micrometers.

[0035] Then, 26 [layer / 2nd] was formed on 1st layer 24. The 2nd layer, 26 made the inside of the tub of a vacuum evaporation system again the ambient atmosphere of 1×10^{-6} Torr (1.33×10^{-4} to 4×10^{-4} Pa), set the gas pressure of Pd as two to 4×10^{-4} to 6×10^{-4} Pa, and formed it in the thickness of 1.5-2 micrometers.

[0036] The experiment which separates hydrogen gas using this hydrogen separation structure 20 was conducted using transparency/separation testing device 30 shown in drawing 4. Drawing 4 is the block diagram showing transparency/separation testing device 30. Transparency/separation testing device 30 equips the gas column 32 which contained the above-mentioned hydrogen separation structure 20, and this gas column 32 with the gas transfer unit 34 which supplies the mixed gas of hydrogen and nitrogen.

[0037] Drawing 5 is the sectional view expanding and showing the gas column 32. The gas column 32 is equipped with the case body 36 which has the receipt room 35 for containing the hydrogen separation structure 20, the top cover 37 and the lower lid 38 which closes opening of the upper and lower sides of the case body 36 through an O ring, and the heater 39 (refer to drawing 4) which heats the hydrogen separation structure 20 in drawing 5.

[0038] Between the wall of the above-mentioned case body 36, and the hydrogen separation structure 20, the outside tooth space 40 is formed, the ducts 53b and 53g of a gas transfer unit 34 are outside minded [this / 40], and mixed gas is supplied and discharged, and the inside tooth space 41 is formed inside the hydrogen separation structure 20, and the hydrogen gas separated from mixed gas through 53f of ducts is sent out from this inside tooth space 41.

[0039] Return and a gas transfer unit 34 equip drawing 4 with the excretory system 60 which discharges the supply system 50 which supplies mixed gas to the gas column 32, and the hydrogen gas separated by the hydrogen separation structure 20 and other gas. The supply system 50 is equipped with the hydrogen source of supply 51 and the nitrogen source of supply 52, and is connected to the outside tooth space 40 of the gas column 32 through duct 53a - 53d of ducts. Moreover, it connects with duct 53c to the inside tooth space 41 of the gas column 32 through duct 53e.

[0040] Moreover, 53f of ducts is connected to the inside tooth space 41 of the gas column 32, hydrogen gas is discharged from 53f of this duct, 53g of ducts is further connected to the outside tooth space 40, and nitrogen gas is discharged by the excretory system 60 from 53g of this duct. In addition, while a gas transfer unit 34 is equipped with the flow rate bulbs 54 and 55, reducing valves 56 and 57, a check valve 58, and the closing motion bulbs 59a, 59b, and 59c are formed in the supply system 50, and the needle

valve 61 is formed in the excretory system 60.

[0041] Next, the above-mentioned hydrogen separation structure 20 explains the experiment which separates hydrogen gas from mixed gas. If the closing motion bulbs 59a and 59b are opened while adjusting the pressure of the hydrogen gas supplied from the hydrogen source of supply 51 and the nitrogen source of supply 52, and nitrogen gas with reducing valves 56 and 57, hydrogen gas and nitrogen gas will serve as mixed gas, and will be supplied to the outside tooth space 40 of the hydrogen separation structure 20 through Ducts 53a-53d. At this time, the flow rate of hydrogen gas and nitrogen gas is adjusted by constant value by the flow rate bulbs 54 and 55, respectively. Next, shut the needle valve 61 gradually, the gas pressure which joins the outside tooth space 40 was made to increase, the differential pressure of the outside tooth space 40 and the inside tooth space 41 was set as 2kg/cm², and transparency of hydrogen gas was promoted by the hydrogen separation structure 20. The gas which penetrates the hydrogen separation structure 20 and flows out of 53f of ducts in this condition was analyzed. In addition, the hydrogen separation structure 20 was heated at 500 degrees C at the heater 39, in order to investigate the property in the operating environment carried in the automobile.

[0042] The gas chromatography analyzed the component of the gas which flowed out of 53f of ducts. Consequently, any gas other than hydrogen was not detected. From this, the film of the homogeneity in which the hydrogen separation structure 20 does not have a pinhole was formed, and it was checked that nitrogen gas does not flow out of a pinhole.

[0043] Moreover, ** heat resistance test and the measurement trial of the amount of ** hydrogen permeation were performed about the above-mentioned hydrogen separation structure 20.

** The thermal cycling test which exposes the heat resistance test hydrogen separation structure 20 to the temperature ambient atmosphere between 25 degrees C - 500 degrees C was performed. Consequently, faults, such as a crack and exfoliation, were not generated in the hydrogen separation structure 20.

[0044] ** The measurement trial of the amount of hydrogen permeation, next the relation between the thickness of Pd and the amount of transparency of hydrogen gas were investigated with two or more gas temperature. Drawing 6 is a graph which shows the relation between the temperature of mixed gas, and the amount of hydrogen permeation. In drawing 6, it is the example in which the sample 1 formed the thickness of Pd in 1.5-2 micrometers, and is the example of a comparison in which the sample 2 formed the thickness of Pd in 10 micrometers. Consequently, the sample 1 of this example was understood that the amount of hydrogen permeation is large over the 300-500-degree C temperature requirement of mixed gas.

[0045] Next, the example between which the oxide film indicated to be 24 by drawing 2 between 26 the 2nd layer the 1st layer was made to be placed is explained. Although the 1st layer concerning this example and the 2nd layer are produced by the same configuration as the hydrogen separation structure 20 explained by drawing 3 etc., and its approach, it differs in that the 3rd layer was added. Namely, after [which was mentioned above] forming 24 [layer / 1st], the 3rd layer made the inside of the tub of a vacuum evaporation system the ambient atmosphere of 1×10^{-6} Torr, made SiO₂ the ambient atmosphere of 1×10^{-4} Torr (1.33×10 to 2 Pa), and formed it in the thickness of 0.005-0.05 micrometers.

[0046] The sample produced according to the above-mentioned process was exposed to 500-700 degrees C under the inert gas ambient atmosphere, and Ti which forms the 1st layer analyzed by the electron probe X-ray microanalyser (EPMA) about whether it is spread in the 2nd layer. Consequently, Ti was not diffused in the 2nd layer but the hydrogen separation structure stabilized also under the elevated-temperature ambient atmosphere was obtained.

[Translation done.]